

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-128071

(43)Date of publication of application : 19.05.1989

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 62-285250

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1987

(72)Inventor : MINAMITANI TOSHIKI
TAKAHASHI TOSHIHIKO
YAMAGUCHI KIMITOSHI

(54) TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner which has low-temp. fixability and good offset resistance by specifying the storage viscosity coefficient of the dynamic viscoelastic characteristic of a toner to a specific range.

CONSTITUTION: The binder of the toner for electrophotographic development prep'd. by dispersing a coloring agent in the binder resin is a polyester resin and the storage viscosity coefficient $[\eta-(\omega)]$ of the dynamic viscoelastic characteristic of the toner is in the $1.5 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ (poise) range when the temp. is 95° C. The toner which has a low fixing temp., has the sufficient offset resistance, is capable of forming good images always stable over a long period of time, does not flocculate, has a good heat-resistant preservable property and permits high-speed fixing is thereby obt'd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-128071

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

3 3 1

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)5月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 電子写真現像用トナー

⑯ 特 願 昭62-285250

⑰ 出 願 昭62(1987)11月13日

| | | | | |
|---------|---------|---------|------------------|----------|
| ⑱ 発 明 者 | 南 谷 | 俊 樹 | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | 株式会社リコー内 |
| ⑲ 発 明 者 | 高 橋 | 俊 彦 | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | 株式会社リコー内 |
| ⑳ 発 明 者 | 山 口 | 公 利 | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | 株式会社リコー内 |
| ㉑ 出 願 人 | 株 式 会 社 | リ コ ー | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | |
| ㉒ 代 理 人 | 弁 理 士 | 小 松 秀 岳 | 外 2 名 | |

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真現像用トナー

2. 特許請求の範囲

結着樹脂中に着色剤が分散している電子写真現像用トナーにおいて、上記結着樹脂がポリエステル樹脂であって、このトナーの動的粘弾性特性の貯蔵粘性率 $[\eta'(\omega)]$ が、温度95℃の時 $1.5 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5$ (poise)の範囲にあることを特徴とする電子写真現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は電子写真あるいは静電印刷法に用いられるトナーに関する。特に、熱ロール定着に際して定着特性に優れた乾式トナーに関する。

〔従来技術〕

トナー像を紙などに定着する方法の一つである熱定着法は、熱ローラーによって、トナー像を加熱・加圧する方法が一般に行われている。

しかし、この熱ローラー法では、ローラー表

面にトナーが転写してしまう、いわゆる、オフセット現象を防止しなければならない。そのために定着温度特性のよい、耐オフセット性の良好なトナーの開発が望まれている。

最近、複写作業の効率を向上させるために、軟化点の低い樹脂をトナーのバインダーとして用いることが試みられているが、バインダー樹脂の軟化点が下がるとトナー粒子が凝集したりブロッキングを起すという障害が生じる。

〔目的〕

本発明は定着温度が低く、充分な耐オフセット性を有し、長期間にわたって、常に安定して良好な可視画像を形成することができ、凝集を起さず、耐熱保存性が良好で、高速定着ができる電子写真現像用トナーを提供することを目的としている。

〔構成〕

上記目的を達成するための本発明の構成は、結着樹脂中に着色剤が分散している電子写真現像用トナーにおいて、上記結着樹脂がポリエス

テル樹脂であって、このトナーの動的粘弾性特性の貯蔵粘性率 $[\eta'](\omega)$ が、温度95℃の時 $1.5 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ (poise) の範囲にある電子写真現像用トナーである。

本発明によって低温定着性があり、耐オフセット性が良好なトナーが得られる機構を図面を参照して説明すると、次のように考えられる。

第1図に示すように支持体2上の未定着トナー1は定着装置に入り、次の工程を経て定着される。

- (1) 第2図に示すように加熱ローラー3に、未定着トナーが接触し、熱伝導によりトナーは、固体→ガラス転移→ゴム状態と変化する。
- (2) トナーがゴム状態になると、2本ローラー3および4間の圧力により塑性変形が始まり、トナー粒子同志の合体、トナーの支持体2への浸透が行われる。トナー1の表面は、加熱ローラー3の表面に密着し、トナー表面が溶融して表面溶融層5が形成され平滑になる。
- (3) ローラー3および4間の圧力から解放され、

加熱ローラーから離脱し、定着装置から排出される。トナー1と支持体2は冷却され、凝間、接合する(第3図参照)。

低温定着可能で耐オフセット性のよい定着機構としては、(1)において、トナーは粘弾性体→粘性体としての挙動を示すようになる。(2)において、圧力によりトナーは変形し、その表面は平滑になる。ひずみの大きさと加える時間は、定着装置の条件により決定し、それぞれ圧力とニップ時間になる。(3)において、圧力から解放されトナーには元の状態に回復しようとする応力が働く。

弾性体に近いものは、該応力が強く、トナー粒子内凝集力が大きいため、トナーは定着ローラーにオフセットし難く、また強過ぎるとローラーの圧力からのひずみによる変形が小さいため、十分な定着性が得られない(第4図参照)。また、粘性体に近いものは該応力が弱く、十分に變形するため定着性は良好であるがトナーと定着ローラーとの接着力が大きく、かつ、トナ

ー粒子内凝集力が小さいため、トナーは定着ローラーにオフセットし易い。以上のようなモデルが考えられる。

このようなモデルによれば、トナーの動的粘弾性は重要な要因である。この動的粘弾性のうちでダッシュポットの性質(粘性)を示す貯蔵粘性率 $[\eta'](\omega)$ に注目し、トナーの低温定着性及び耐オフセット性について鋭意研究した結果、前記のような発明の構成に到達したのである。

すなわち、 η' が95℃の時 $1.5 \times 10^4 \leq \eta' \leq 1.0 \times 10^6$ (poise)の範囲であるとヒートロール定着法において、低温定着性を有し耐オフセット性も良好である。

しかし、 $1.5 \times 10^4 < \eta'$ では低温定着性は十分であるが、オフセットが発生するため、定着可能領域がなく使用できない。

また、 $1.0 \times 10^6 > \eta'$ では十分な耐オフセット性が得られるが、低温領域での定着性は不良となる。

ところで、上記粘弾性特性の測定について説明すると、レオロジー的性質を測定するための機器を一般にレオメーターと呼んでいる。本発明に使用したレオメーターは、(米) RHEOMETRICS, INC 製レオメトリックス ダイナミックススペクトロメーターRDS-1100型である。

条件は周波数を $\omega = 100 \text{ rad/sec}$ に固定し、歪率は自動とした。この状態で温度を昇温し温度依存性測定を行った。この結果から95℃における貯蔵粘性率 η' を測定したものである。熱ロール定着器の実効定着時間は普通 $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$ 秒程度であり、これに相当する角周波数 $\omega = 100 \text{ rad/sec}$ にてトナーのレオロジー特性を測定した。

本発明ではバインダーとして特にポリエステル樹脂を用いる。ポリエステル樹脂は下記の利点がある。

- 1) スチレン-アクリル系樹脂に比較して耐塩ビマット性がよい。

2) ガラス転移点が高い割に低温領域(100~140℃)での粘性が低い。

3) 定着ローラーの材料であるテフロン(S P (溶解パラメーター) 値との差が、ステレン-アクリル系樹脂より大きく、耐オフセット性に有利、すなわち、ローラーとの接着力が小さくなる。

本発明においてバインダーとして用いるポリエステル樹脂は、アルコールとカルボン酸との縮合によって得られるが、用いられるアルコールとは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオールなどのジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキササン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノール類、これら

る三価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントリオール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。

また三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタンドリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)

を炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した二価のアルコール単量体、その他の二価のアルコール単量体を挙げることができる。

またポリエステル樹脂を得るために用いられるカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した二価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体を挙げることができる。

バインダー樹脂として用いるポリエステル樹脂を得るためには、以上の二官能性単量体のみによる重合体のみでなく、三官能以上の多官能性単量体による成分を含有する重合体を用いることも好適である。斯かる多官能性単量体であ

メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、これらの酸無水物、その他を挙げることができる。

しかし、この粘着樹脂の粘弾性特性がトナーの粘弾性特性に強く影響を与えるため、樹脂自体の粘弾性を考えて選択すべきである。一般に貯蔵粘性率 η' が $1.5 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5$ (poise)の範囲を示すポリエステル樹脂は重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比 Mw/Mn が比較的大きく、 $Mw/Mn \geq 10$ が多いようである。また、樹脂のTgは80℃以上が良く、80℃未満では耐熱保存性が不良となる。

次にいくつかのポリエステル樹脂の製造例を示す。これらの合成例は公知の手段により行うことができる。

製造例1

テレフタル酸 1モル
コハク酸 1モル
トリメリット酸 1モル

ポリオキシエチレン(2) - 2,2 - ビス
(4-ヒドロキシフェニル) プロパン 1モル
ポリオキシプロピレン(2,2) - 2,2
- ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン
2モル

これらの混合物を 210℃で約6時間加熱攪拌し、反応終了後室温に冷却し、ポリエステルA ($M_w = 16200$ 、 $M_w/M_n = 38$ 、 $T_g = 65^\circ\text{C}$) を得た。

製造例 2

テレフタル酸 8モル
アジピン酸 1モル
トリメリット酸 1モル
ポリオキシエチレン(2) - 2,2 - ビス
(4-ヒドロキシフェニル) プロパン 8モル
ポリオキシプロピレン(2,2) - 2,2
- ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン
2モル

これらの混合物を 200℃で約7時間加熱攪拌し、反応終了後室温に冷却し、ポリエステルB

し、反応終了後室温に冷却し、ポリエステルD ($M_w = 185000$ 、 $M_w/M_n = 25$ 、 $T_g = 65^\circ\text{C}$) を得た。

また、電子写真現像用トナーを調製する場合は、上記のような樹脂成分に従来のトナーに使用されている着色剤顔料を添加することは勿論のことと具体的にカーボンブラック、ニグロシン染料、ランプ黒、スーダンブラックSM、ファースト・エローC、ベンジジン・エロー、ピグメント・エロー、インドファースト・オレンジ、イルガジン・レッド、パラニトロアニリン・レッド、トルイジン・レッド、カーミンFB、パーマネント・ボルドーFRR、ピグメント・オレンジR、リゾール・レッド2G、レーキ・レッドC、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチル・バイオレットBレーキ、フタロシアニブルー、ピグメントブルー、ブリリアント・グリーンB、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、ザボン・ファーストイエローCGC、カヤセットY 983、カヤセットYG、

($M_w = 88000$ 、 $M_w/M_n = 19$ 、 $T_g = 88^\circ\text{C}$) を得た。

製造例 3

イソフタル酸 1モル
n-ドデセニルコハク酸 1モル
トリメリット酸 1.5モル
ポリオキシプロピレン(2,5) - 2,2 - ビス
(4-ヒドロキシフェニル) プロパン 8モル
エチレングリコール 1.5モル

これらの混合物を 220℃で約6時間加熱攪拌し、反応終了後、室温に冷却し、ポリエステルC ($M_w = 128000$ 、 $M_w/M_n = 42$ 、 $T_g = 64^\circ\text{C}$) を得た。

製造例 4

テレフタル酸 8モル
マレイン酸 1モル
トリメリット酸 1モル
ポリオキシエチレン(2) - 2,2 - ビス
(4-ヒドロキシフェニル) プロパン 10モル
これらの混合物を 210℃で約7時間加熱攪拌

スミブラスト・エローGG、ザボンファーストオレンジRR、オイル・スカーレット、スミブラストオレンジG、オラゾール・ブラウンB、ザボンファーストスカーレットCG、アイゼンスピロン・レッド・BEH、オイルピンクOPなどがある。

また、本発明のトナーを磁性トナーとして用いるために磁性粉を含有せしめても良い。このような磁性粉としては磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物がある。この磁性粉の含有量はトナー重量に対して15~70重量%である。

更に熱安定性ロールに対する離型性をより完全にするために低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィン類を各種天然ワックスをトナーに添加することもできる。

更に本発明のトナーには流動性改質等のためシリカ、アルミナ、酸化チタン等の微粉末を添

加混合することができる。

本発明トナーは鉄粉、ガラスビーズ等より成るキャリアと混合されて二成分現像剤とされるが、磁性体が含有されるときはそのまま一成分現像剤として静電荷像の現像に供される。

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例に記載の各成分の量(部)は重量部である。

実施例 1

トナーの組成

| | |
|---|------|
| ポリエステル A | 100部 |
| 含クロムモノアゾ染料 | 0.5部 |
| カーボンブラック | 10部 |
| トナーの粘弾性 $\eta' = 2.8 \times 10^4$ (poise) | |
| ($\omega = 100 \text{ rad/sec}$, 95°C) | |

上記組成の混合物をヘンシェルミキサーで十分混合した後、2本ロールミルで70~90℃の温度で約40分間加熱熔融混練し、室温まで冷却した。得られた混練物を粉砕、分級して5~25 μm の粒径のトナーを得た。このトナーにコロ

以上の結果を表-1に示す。

また、このトナー3部に対してシリコン樹脂を被覆した100~250メッシュのフェライトキャリア97部を混合し、現像剤を作成した。

次に定着ローラーがテフロンで加圧ローラーがシリコンゴム製の定着器を具備した複写機「FT-7030」[御リコー製]で、オイル塗布装置を外した複写機に上記現像剤を装入して定着ローラー温度を155℃設定して、10万枚のコピーテストを行った。

その結果オフセットは発生せず、最後まで良好な画像が得られた。

実施例 2

トナーの組成

| | |
|---|------|
| ポリエステル B | 100部 |
| ポントロン E-84 | 2部 |
| ライスワックス | 3部 |
| C.I.ピグメントレッド 81 | 5部 |
| " 48 | 3部 |
| トナーの粘弾性 $\eta' = 3.8 \times 10^5$ (poise) | |

イダルシリカ(日本アエロジルR-972)を0.1部添加して現像用トナーとした。

定着性及び耐オフセット性の耐熱保存性の評価は定着性[定着下限温度(℃)として]：定着ローラー：テフロン被覆ローラー、ニップ巾：4mm、線速250mm/secの定着条件で定着ローラー温度を変化させてトナーをコピー用紙上に定着した時、クロックメーターでの定着率が70%に達する温度を調べる。

オフセット発生温度の測定は、トナー像を転写して上述の定着器により定着処理を行い、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で定着器に従ってこれにトナー汚れが生ずるか否かを観察する操作を、前記定着器の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、オフセット発生温度を決めた。

耐熱保存性(mm)：

内径25mm、高さ70mmのガラスビンにトナー10gを入れ、50℃の恒温槽中に24時間放置後、JIS-K2530の針入度計で針入度を調べる。

($\omega = 100 \text{ rad/sec}$, 95°C)]

上記組成の混合物を実施例1と同様に熔融混練後、粉砕、分級し、5~25 μm の赤色トナーを得た。

実施例1と同様にこのトナー3部に対して、酸化鉄粉キャリアTEFV(150~250メッシュ、日本鉄粉製)97部を混合して、現像剤とした。

この現像剤で実施例1と同様に5万枚コピーテストしたところ、オフセットは発生せず、最後まで良好な画像が得られた。

また、オフセット性等の定着品質は表-1に示すように良好であった。

実施例 3

トナーの組成

| | |
|---|------|
| ポリエステル C | 100部 |
| ポントロン E-84 | 1.5部 |
| ポリプロピレン | 4部 |
| C.I.ピグメントブルー 15 | 5部 |
| トナーの粘弾性 $\eta' = 8.7 \times 10^4$ (poise) | |
| ($\omega = 100 \text{ rad/sec}$, 95°C)] | |

上記組成の混合物を実施例1と同様に溶融混練後、粉砕、分級し、 $5\sim 25\mu$ の青色トナーを得た。

実施例1と同様にこのトナー3部に対して、シリコン樹脂を被覆した100～250メッシュのフエライトキャリア97部を混合して、現像剤とした。

この現像剤で実施例1と同様に5万枚コピーテストしたところ、オフセットは発生せず、最後まで良好な画像が得られた。

また、オフセット品質等の定着品質は表-1に示すように良好であった。

実施例4

トナーの組成

| | |
|---|------|
| ポリエステルD | 100部 |
| 含クロモノアゾ染料 | 1部 |
| カーボンブラック | 12部 |
| 〔トナーの粘弾性 $\eta'' = 7.5 \times 10^5$ (poise) ($\omega = 100\text{rad/sec}$ 、 95°C)〕 | |

上記組成の混合物を実施例1と同様に溶融混

練後、粉砕、分級し、 $5\sim 25\mu$ の黒色トナーを得た。

実施例1と同様にこのトナー3部に対して、シリコン樹脂を被覆した100～250メッシュのフエライトキャリア97部を混合して、現像剤とした。

この現像剤で実施例1と同様に10万枚コピーテストしたところ、オフセットは発生せず、最後まで良好な画像が得られた。

また、オフセット品質等の定着品質は表-1に示すように良好であった。

比較例1

ポリエステルE ($M_w = 25000$ 、 $M_w/M_n = 5.5$ 、 $T_g = 59^\circ\text{C}$)を実施例1のポリエステルAの代りに用いた以外は、実施例1と同様に行った。〔トナーの粘弾性 $\eta'' = 1.2 \times 10^6$ poise ($\omega = 100\text{rad/sec}$ 、 95°C)〕

定着品質は表-1に示すように低温定着性は良いが、耐オフセット性、耐熱保存性が不十分であった。また、実施例1と同様な実機テスト

でもオフセットが発生し貧弱な画像となった。

比較例2

実施例1のポリエステルAの代りにポリエステルF ($M_w = 303000$ 、 $M_w/M_n = 40$ 、 $T_g = 79^\circ\text{C}$)を用いた以外は、実施例1と同様に行った。〔トナーの粘弾性 $\eta'' = 2.3 \times 10^6$ poise ($\omega = 100\text{rad/sec}$ 、 95°C)〕

各品質は表-1に示すように、耐オフセット性、耐熱保存性は良好であるが、低温定着性は不良であった。また、実施例1と同様な実機テストでも定着不良が発生し不良であった。

表-1

| | 定着下限温度 | オフセット発生温度 | 耐熱保存性 |
|------|--------|-----------|-------|
| 実施例1 | 130℃ | 210℃ | 1.1mm |
| " 2 | 140℃ | 240℃以上 | 1.2mm |
| " 3 | 145℃ | 240℃以上 | 1.5mm |
| " 4 | 145℃ | 240℃以上 | 4.8mm |
| 比較例1 | 125℃ | 140℃以下 | 0.5mm |
| " 2 | 175℃ | 240℃以上 | 6.9mm |

【効果】

以上説明したように、本発明のトナーの特性

を要約すると下記のとおりである。

- (1) 低温定着性が良好、
- (2) 耐オフセット性が良好、
- (3) 高速定着上に好適、
- (4) 長期間に亘って安定して良好な画像が得られる、
- (5) 耐熱保存性が良好、
- (6) 耐塩ビマット性が良く、コピーの保存性が良好。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のトナーの未定着の状態を示す模式図、

第2図は定着過程を示す模式図、

第3図は定着後の状態を示す模式図、

第4図は比較例のトナーの定着後の状態を示す模式図である。

1…トナー、2…支持体、3…加熱ローラー、4…加圧ローラー、5…表面溶融層。

図 1

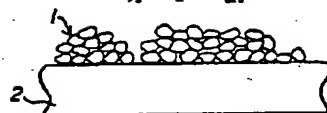


図 2

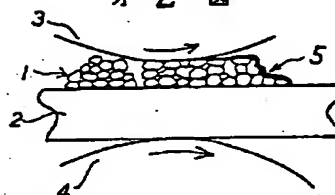


図 3

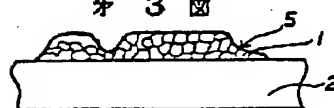
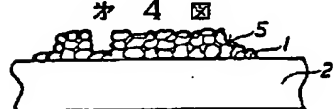


図 4



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成7年(1995)3月31日

【公開番号】特開平1-128071
【公開日】平成1年(1989)5月19日
【年通号数】公開特許公報1-1281
【出願番号】特願昭62-285250
【国際特許分類第6版】

G03G 9/087
【F1】
G03G 9/08 331 8305-2H

手続補正書(自発)

平成6年7月15日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭62-285250号

2. 発明の名称

電子写真現像用トナー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (574) 株式会社リコー

4. 代理人 〒101(電話3586-8854)

住所 東京都港区赤坂4丁目13番5号

赤坂オフィスハイフ

氏名 (7899) 弁理士 小松 秀岳

住所 同 所

氏名 (4919) 弁理士 堀 宏

住所 同 所

氏名 (9470) 弁理士 加々美 紀雄

5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁第15行の「 $1.6 \times 10^4 < q'$ 」を「 $1.5 \times 10^4 > q'$ 」に補正する。
- (2) 同頁第18行の「 $1.0 \times 10^4 > q'$ 」を「 $1.0 \times 10^4 < q'$ 」に補正する。
- (3) 同第16頁第3行の「耐オフセット性の耐熱保存性」を「耐オフセット性、耐熱保存性」に補正する。